

TRANSPARENT ULTRAVIOLET ABSORBING PROTECTIVE FILM

Patent number: JP6297630
Publication date: 1994-10-25
Inventor: KAWABATA TSUNEO
Applicant: OIKE IND CO LTD
Classification:
- **International:** B32B7/02; B32B27/06; C09J7/02
- **European:**
Application number: JP19930116454 19930420
Priority number(s):

Abstract of JP6297630

PURPOSE: To provide a protective adherend material having excellent transparency and light resistance after it is adhered by solving a problem that a conventional organic ultraviolet absorbent deforms or bleeds on a surface when it absorbs ultraviolet rays for a long time and a problem that a conventional inorganic ultraviolet absorbent has a strong coloring property so that obtaining of ultraviolet absorbing effect without losing transparency is difficult.

CONSTITUTION: On one face of a base film, an ultraviolet absorbing layer in which a titanium oxide having a particle diameter of 0.05µm or less and fine particle of zinc oxide having a particle diameter of 0.05µm or less are dispersed and a protective layer are formed in sequence, and an adhesive layer is formed on other face. Accordingly, a transparent ultraviolet absorbing protective film will have remarkably excellent transparency and ultraviolet absorbing property, since it is provided with the ultraviolet absorbing layer having the specified fine particle dispersed therein in the composing layer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-297630

(43) 公開日 平成6年(1994)10月25日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| B 3 2 B 7/02 | 1 0 3 | 7148-4F | | |
| 27/06 | | 8413-4F | | |
| C 0 9 J 7/02 | J L F | 6904-4J | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-116454

(22) 出願日 平成5年(1993)4月20日

(71) 出願人 000235783

尾池工業株式会社

京都府京都市下京区仏光寺通西洞院西入木
賊山町181番地

(72) 発明者 川端 経夫

京都府京都市伏見区竹田向代町125番地
株式会社尾池開発研究所内

(54) 【発明の名称】 透明紫外線吸収保護フィルム

(57) 【要約】

【目的】 従来の有機系紫外線吸収剤については長時間にわたって紫外線を吸収すると変質したり表面にブリードしてきたりするという課題、無機系紫外線吸収剤については着色性が強く透明性を損なわず紫外線吸収効果を得ることが困難という課題を解決しようとするもので、被着後の透明性の良い耐光性の優れた保護被着材を提供することにある。

【構成】 ベースフィルムの片面上に粒子径が0.05 μm以下の酸化チタンと粒子径が0.05 μm以下の酸化亜鉛の微粉末を分散した紫外線吸収層及び保護層を順次形成し、他の片面上に接着層を形成したことを特徴とする。

【効果】 透明紫外線吸収保護フィルムは構成層中に特定の微粒子を分散した紫外線吸収層を設けたことにより、透明及び極めて優れた紫外線吸収性能を有するものである。

(2)

特開平6-297630

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベースフィルムの片面上に直接に又はアンカー処理層を介して少なくとも粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の酸化チタンと粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の酸化亜鉛の微粉末を分散した紫外線吸収層及び保護層を順次形成し、他の片面上に少なくとも接着層を形成したことを特徴とする透明紫外線吸収保護フィルム。

【請求項2】 紫外線吸収層中の粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の酸化チタンと粒子径 $0.05\mu\text{m}$ 以下の酸化亜鉛の量が $50\sim90$ 重量%であり、さらに酸化チタンと酸化亜鉛の重量比が $3:1$ から $1:1$ の範囲である請求項1記載の透明紫外線吸収保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、内外装用建材、自動車内外装用成形部品、文房具、雑貨、化粧品容器、キャップ、汎用パッケージ、弱電製品、高級機、欄間、木工品、レザー、工芸品、民芸品などをはじめ耐光性及び耐擦過傷性、耐汚染性の不可欠な分野において被着体の外観及び意匠性を損なわず被着体の耐光性向上と表面保護に用いられる透明紫外線吸収保護フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より一般に紫外線吸収剤としては、サリチル酸誘導体、2-ヒドロキシベンゾヘノン誘導体、安息香酸誘導体、ケイ皮酸誘導体、クマリン酸誘導体などの有機系、酸化亜鉛、酸化チタンなどの無機系があり、光劣化防止の目的でプラスチック、ゴムなどに混入使用されている。酸化亜鉛の使用については実公平4-46934号公報、特公平4-53714号公報、特開平4-99263号公報でも報告されている。

【0003】しかしながら、有機系紫外線吸収剤については、長時間にわたって紫外線を吸収すると変質したり表面にブリードしてきたりする。また、無機系紫外線吸収剤については、着色性が強く透明性を損なわず紫外線吸収効果を得ることは困難とされていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は従来の有機系紫外線吸収剤については長時間にわたって紫外線を吸収すると変質したり表面にブリードしてきたりするという課題、無機系紫外線吸収剤については着色性が強く透明性を損なわず紫外線吸収効果を得ることが困難という課題を解決しようとするものである。

【0005】すなわち、本発明は被着後の透明性の良い耐光性の優れた保護被着材を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の透明紫外線吸収保護フィルムは、ベースフィルムの片面上に直接に又はアンカー処理層を介して少なくとも粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の酸化チタンと粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の酸化亜鉛の微粉末を分散した紫外線吸収層及び保護層を順次

2

形成し、他の片面上に少なくとも接着層を形成したことを特徴とする。又は、ベースフィルムの片面上に直接又はアンカー処理層を介して少なくとも粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の酸化チタンと粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の酸化亜鉛の微粉末を分散した紫外線吸収層及び保護層を順次形成し、他の片面上に少なくとも接着層を形成した透明紫外線吸収保護フィルムにおいて、紫外線吸収層中の酸化チタンと酸化亜鉛の量が $50\sim90$ 重量%であり、さらに酸化チタンと酸化亜鉛の重量比が $3:1$ から $1:1$ の範囲であることを特徴とする。

【0007】本発明は上記構成、すなわち透明紫外線吸収保護フィルムにおいて、特定の粒子径を有する酸化チタンと酸化亜鉛の微粉末を分散した紫外線吸収層を採用することによって透明性、紫外線吸収性、保護性の優れた被着材を提供することを可能としたものである。

【0008】

【作用】なお、本発明の透明紫外線吸収保護フィルムは構成中に粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の酸化チタンと粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以下の酸化亜鉛の微粉末を分散した紫外線吸収層を設けたので、好ましくは酸化チタンと酸化亜鉛の量が $50\sim90$ 重量%であり、さらに酸化チタンと酸化亜鉛の重量比が $3:1$ から $1:1$ の範囲になるように微粉末を分散した紫外線吸収層を設けたので、この紫外線吸収層を紫外線が通過すると紫外線は低波長域では酸化チタンに吸収され高波長域では酸化亜鉛に吸収され耐光性を向上できるという作用を奏する。さらに酸化チタンと酸化亜鉛の混合系としたので、単位面積あたりの微粉末の分散量が少なく済み、少なくとも $300\sim400\text{nm}$ にわたってほぼ完全に吸収でき、したがって透明性にも優れたものが得られるという作用を奏する。さらにまた従来の紫外線吸収剤を混入して成形したプラスチック成型品に比べて本発明の透明紫外線吸収保護フィルムを使用すると紫外線吸収剤の使用量が少なく済み、そのために透明性に優れたプラスチック成型品が得られるという作用を奏する。さらにまた被着後に紫外線吸収層の上に少なくとも1層の保護層を有することになるので耐擦過傷性、耐溶剤性、耐汚染性などに優れるという作用を奏する。

【0009】以下に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0010】

【実施例】本発明の透明紫外線吸収保護フィルムにおいて用いるベースフィルムとしては特に制限はなく、充分な自己保持性を有する通常の透明樹脂フィルムを用いることができる。たとえばポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルムなどの

(3)

特開平6-297630

3

合成樹脂フィルムや、セルロースアセテートフィルムなどの人造樹脂フィルム、セロハン紙などのフィルム状物もしくはシート状物、あるいはこれらの複合フィルム状物もしくは複合シート状物などがあげられる。

【0011】ベースフィルムの厚さとしては特に制限はなく、4～100 μ mの範囲、好ましくは9～18 μ mの範囲ものを用いるのが、しわや亀裂などのない透明紫外線吸収保護フィルムの製造が容易にできる点から好ましい。

【0012】本発明の透明紫外線吸収保護フィルムにおいて必要に応じて用いるアンカー処理層としては特に制限はなく、ベースフィルムと紫外線吸収層との密着性を改善できるものであれば用いることができる。たとえば下塗層を形成したり、表面活性化処理などが用いられる。

【0013】下塗層を形成する下塗剤としては、例えばエポキシイソシアネート系樹脂、メラミン-アクリル系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、セルロース系樹脂、シリコン系樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、尿素-メラミン系樹脂などがある。下塗層は例えばエポキシイソシアネート樹脂、メラミン-アクリル樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、セルロース系樹脂、シリコン系樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、尿素-メラミン系樹脂などからなる下塗剤をロールコーティング法、グラビアコーティング法、リバースコーティング法、スプレーコーティング法などの通常のコーティング法により塗布し、乾燥（熱硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂など硬化性塗膜の場合には硬化）することによって形成される。下塗層の厚さは通常0.2～5 μ mの範囲、より好ましくは0.5～4 μ mの範囲から選ばれる。厚さが0.2 μ m未満では目止め層を完全に被覆することができず、密着性の改善といった下塗効果が十分に発揮できず、下塗層を形成した価値がなく、一方5 μ mを越えると下塗層が厚すぎて乾燥速度も遅くなり非能率的であり、不経済でもある。また下塗層を形成する下塗剤はあらかじめ色剤により適宜着色したものを用いることができる。

【0014】表面活性化処理としては、コロナ放電処理、火炎処理、酸またはアルカリによる表面活性化処理などがある。

【0015】本発明の透明紫外線吸収保護フィルムに用いられる紫外線吸収層を形成する樹脂としては特に制限はなく、たとえばアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、エポキシ-アクリレート系樹脂、エチレン樹脂、ウレタン-アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、ウレア系樹脂、尿素系樹脂、尿素-メラミン系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、エステル系樹脂、アルキッド系樹脂、マレイン化ロジン、ビニルブチラール系

4

樹脂、セルロース系樹脂、アミド系樹脂などを単独またはこれらの混合物を主成分としたものがあげられる。

【0016】本発明の透明紫外線吸収保護フィルムに用いられる紫外線吸収層に紫外線吸収を目的として分散使用される微粉末としては粒子径が0.05 μ m以下の酸化チタンと粒子径が0.05 μ m以下の酸化亜鉛の微粉末を使用する。酸化チタンおよび酸化亜鉛ともにその粒子径が0.05 μ mを越えると透明性が悪くなり、さらに紫外線吸収能も低下して好ましくない。

【0017】酸化チタン微粉末と酸化亜鉛微粉末との混合割合は、通常重量比が3：1から1：1の範囲、好ましくは2：1から4：3である。3の範囲をチタン微粉末が越えると透明性が悪くなり、さらに紫外線領域の高波長域での紫外線吸収能も低下して好ましくない。また1の範囲未満では塗工安定性に問題が生じ易く紫外線領域の低波長域での吸収能が低下して好ましくない。

【0018】酸化チタン微粉末と酸化亜鉛微粉末とからなる混合微粉末は、前記紫外線吸収層を形成する樹脂に対して通常50～90重量%の範囲、好ましくは70～80重量%の範囲である。50重量%未満では紫外線領域全域にわたって紫外線吸収能が低下して好ましくない。また90重量%を越えると透明性が低下し、また塗液の安定性が悪くなる。さらに紫外線吸収層の膜性が著しく低下し、本発明の被覆材を得ることは困難となるので好ましくない。

【0019】本発明の透明紫外線吸収保護フィルムにおいて用いる紫外線吸収層は、前記紫外線吸収層を形成する樹脂に前記特定の酸化チタン微粉末および酸化亜鉛微粉末を特定割合に配合しまた必要に応じてドライヤーなどを混合し有機溶剤に分散溶解させた塗料をグラビア印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法などの印刷法で保護層上に塗布乾燥（熱硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂など硬化性塗膜の場合には硬化）させて形成したものがあげられる。

【0020】紫外線吸収層の厚さとしては特に制限はなく、通常1～10 μ mの範囲、好ましくは1.5～2.5 μ mの範囲である。厚さが10 μ mを越えると紫外線吸収能は十分得られるが透明性が低下するので好ましくない。また1 μ m未満では透明性は良好であるが目標とする紫外線吸収能が得られないので好ましくない。

【0021】本発明の透明紫外線吸収保護フィルムにおいて用いる保護層としては特に制限はなく、通常の保護層に用いられているものであればいずれも用いることができる。たとえばアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、エポキシ-アクリレート系樹脂、エチレン樹脂、ウレタン-アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、ウレア系樹脂、尿素系樹脂、尿素-メラミン系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、エステル系樹脂、アル

(4)

特開平6-297630

5

キッド系樹脂、マレイン化ロジン、ビニルブチラール系樹脂、セルロース系樹脂、アミド系樹脂などを単独またはこれらの混合物を主成分とした有機溶剤に溶解させた塗料をグラビア印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法などの印刷法でベースフィルムの上に直接またはアンカー処理層を介して塗布乾燥（熱硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂など硬化性塗膜の場合には硬化）させて形成したものがあげられる。

【0022】なお、これに適宜染料、顔料などの着色料、必要に応じてドライヤーなどを混合したものであってもよい。保護層の厚さとしては特に制限はなく、通常0.5～10μm程度のものが用いられる。

【0023】本発明の透明紫外線吸収保護フィルムにおいて接着層に用いる接着剤としては特に制限はなく、通常の接着剤から適宜選択し用いられる。たとえばアクリル系樹脂接着剤、酢酸ビニル系樹脂接着剤、塩化ビニル系樹脂接着剤、スチレン-ブタジエン系樹脂接着剤、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂接着剤、ポリエチレン系樹脂接着剤、エチレン-酢酸ビニル系樹脂接着剤、ポリエステル系樹脂接着剤、塩化ゴム系樹脂接着剤、塩素化ポリプロピレン系樹脂接着剤、エポキシ系樹脂接着剤、キシレン系樹脂接着剤、ユリア系樹脂接着剤、アルキド系樹脂接着剤、ウレタン系樹脂接着剤、シリコン系樹脂接着剤などの接着剤の単独またはこれらの混合物を主成分とするエマルジョン型接着剤や有機溶剤型接着剤から適宜選択採用される。

【0024】接着層は、前記接着剤を有機溶剤で希釈させた塗液をグラビア印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法などの印刷法でベースフィルムの裏面上に塗布乾燥させて形成される。接着層の厚さとしては特に制限はなく、通常0.3～20μm程度の範囲から被着体の表面状態などに応じて適宜選択採用される。

【0025】実施例1

（ベースフィルム）厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面上に

（アンカー処理層）ポリエステル樹脂20部（重量部、以下同様）、メチルエチルケトン60部、トルエン20部からなる溶液をグラビアコーティング法にて塗布し厚さ0.8μmのアンカー処理層を形成した。

（紫外線吸収層）次いでこのアンカー処理層上にアクリル樹脂6部、粒子径0.03μmの酸化チタン微粒子16部、粒子径0.02μmの酸化亜鉛微粒子8部（酸化チタン微粒子と酸化亜鉛微粒子の重量比2:1）、メチルエチルケトン50部、トルエン20部からなる溶液をグラビアコーティング法にて塗布し厚さ1.8μmの紫外線吸収層を形成した。

（保護層）この紫外線吸収層上にアクリル樹脂30部、トルエン40部、メチルイソブチルケトン30部からなる溶液をグラビアコーティング法にて塗布し厚さ2.0

6

μmの保護層を形成した。

（接着層）次いでベースフィルムの裏面上にポリエステル樹脂25部、アクリル樹脂10部、酢酸エチル45部、トルエン20部からなる溶液をグラビアコーティング法にて塗布し厚さ1.5μmの接着層を形成して、本発明の透明紫外線吸収保護フィルムを得た。

【0026】実施例2

（ベースフィルム）厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面上に

（アンカー処理層）ポリエステル樹脂20部、メチルエチルケトン60部、トルエン20部からなる溶液をグラビアコーティング法にて塗布し厚さ0.8μmのアンカー処理層を形成した。

（紫外線吸収層）次いでこのアンカー処理層上にアクリル樹脂6部、粒子径0.03μmの酸化チタン微粒子12部、粒子径0.02μmの酸化亜鉛微粒子12部（酸化チタン微粒子と酸化亜鉛微粒子の重量比1:1）、メチルイソブチルケトン50部、トルエン20部からなる溶液をグラビアコーティング法にて塗布し厚さ1.8μmの紫外線吸収層を形成した。

（保護層）この紫外線吸収層上にアクリル樹脂30部、トルエン40部、メチルイソブチルケトン30部からなる溶液をグラビアコーティング法にて塗布し厚さ2.0μmの保護層を形成した。

（接着層）次いでベースフィルムの裏面上にポリエステル樹脂25部、アクリル樹脂10部、酢酸エチル45部、トルエン20部からなる溶液をグラビアコーティング法にて塗布し厚さ1.5μmの接着層を形成して、本発明の透明紫外線吸収保護フィルムを得た。

【0027】比較例1

（ベースフィルム）厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面上に

（アンカー処理層）ポリエステル樹脂20部、メチルエチルケトン60部、トルエン20部からなる溶液をグラビアコーティング法にて塗布し厚さ0.8μmのアンカー処理層を形成した。

（紫外線吸収層）次いでこのアンカー処理層上にアクリル樹脂6部、粒子径0.03μmの酸化チタン微粒子24部、メチルエチルケトン50部、トルエン20部からなる溶液をグラビアコーティング法にて塗布し厚さ1.8μmの紫外線吸収層を形成した。

（保護層）この紫外線吸収層上にアクリル樹脂30部、トルエン40部、メチルイソブチルケトン30部からなる溶液をグラビアコーティング法にて塗布し厚さ2.0μmの保護層を形成した。

（接着層）次いでベースフィルムの裏面上にポリエステル樹脂25部、アクリル樹脂10部、酢酸エチル45部、トルエン20部からなる溶液をグラビアコーティング法にて塗布し厚さ1.5μmの接着層を形成して、透明紫外線吸収保護フィルムを得た。

(5)

特開平6-297630

7

8

【0028】比較例2

(ベースフィルム) 厚さ12 μ mの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面上に

(アンカー処理層) ポリエステル樹脂20部、メチルエチルケトン60部、トルエン20部からなる溶液をグラビアコーティング法にて塗布し厚さ0.8 μ mのアンカー処理層を形成した。

(紫外線吸収層) 次いでこのアンカー処理層上にアクリル樹脂6部、粒子径0.02 μ mの酸化亜鉛微粒子24部、メチルエチルケトン50部、トルエン20部からなる溶液をグラビアコーティング法にて塗布し厚さ1.8 μ mの紫外線吸収層を形成した。

(保護層) この紫外線吸収層上にアクリル樹脂30部、トルエン40部、メチルイソブチルケトン30部からなる*

*る溶液をグラビアコーティング法にて塗布し厚さ2.0 μ mの保護層を形成した。

(接着層) 次いでベースフィルムの裏面上にポリエステル樹脂25部、アクリル樹脂10部、酢酸エチル45部、トルエン20部からなる溶液をグラビアコーティング法にて塗布し厚さ1.5 μ mの接着層を形成して、透明紫外線吸収保護フィルムを得た。

【0029】実施例1、2及び比較例1、2について、紫外線透過率(320nm及び380nm(%))及び可視光線透過率(550nm(%))の測定をした。その結果を表1に示した。

【0030】

【表1】

| | 光線透過率 (%) | | 可視光線透過率 (%) |
|------|-----------|-------|-------------|
| | 320nm | 380nm | 550nm |
| 実施例1 | 0 | 15 | 65 |
| 実施例2 | 2 | 10 | 68 |
| 比較例1 | 0 | 30 | 60 |
| 比較例2 | 15 | 20 | 65 |

【0031】表1から実施例による本発明の透明紫外線吸収保護フィルムが比較例のものに比べて極めて優れていることが認められる。

【0032】

【発明の効果】本発明による透明紫外線吸収保護フィルムは構成層中に特定の微粒子を分散した紫外線吸収層を設けたことにより、透明及び極めて優れた紫外線吸収性能を有するものである。

【0033】本発明による透明紫外線吸収保護フィルムは、内外装用建材、自動車内外装用成形部品、文房具、雑貨、化粧品容器、キャップ、汎用パッケージ、弱電製品、高級機、欄間、木工品、レザー、工芸品、民芸品などをはじめ耐光性及び耐擦過傷性、耐汚染性の不可欠な分野において被着体の外観及び意匠性を損なわず被着体の耐光性向上と表面保護に使用することができ、その実用効果は極めて高い。